

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-233844

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 D

41/09

41/08

C

41/083

S

41/24

41/22

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-48951

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月13日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年9月15日
 応用物理学英文誌刊行会発行の「Japanese J
 urnal of Applied Physics
 Vol. 36 (1997) No. 9A (Part 1)」に発
 表

(71) 出願人 000002945

オムロン株式会社

京都府京都市右京区花園土堂町10番地

(72) 発明者 内野 研二

ペンシルベニア州 ペンシルベニア州立大
 学内 サークルヴィルロード 1635

(72) 発明者 ジャーホーン ドウ

ペンシルベニア州 ペンシルベニア州立大
 学内 グラジュエイト サークル 3B

(72) 発明者 ウマ ベレグンドウ

ペンシルベニア州 ペンシルベニア州立大
 学内 マディソンストリート 329

(74) 代理人 弁理士 中野 雅房

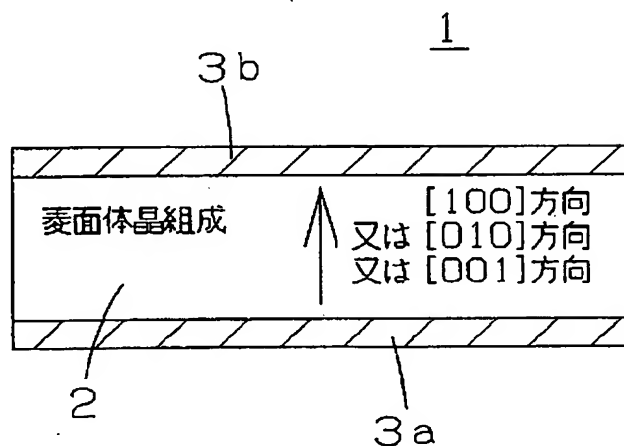
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 P Z T を用いた圧電素子において、P Z T の
 圧電定数を従来よりさらに大きな値にし、また相境界付
 近における結晶構造のばらつきに由来する圧電定数のば
 らつきをなくすことにより、圧電素子の特性を安定かつ
 良好にする。

【解決手段】 ペロブスカイト構造を有する菱面体晶組
 成の P Z T [例えば、 $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})$] の両面
 に電極を形成した圧電素子において、P Z T の [1 0
 0] 方向、[0 1 0] 方向又は [0 0 1] 方向が電極面
 とほぼ垂直な方向を向くように P Z T を結晶配向させ
 た。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 P Z Tと電極を備えた圧電素子であって、
前記P Z Tは、そこに含まれるZ rとT iが室温において菱面体晶となる組成比のペロブスカイト構造であって、その[1 0 0]方向、[0 1 0]方向又は[0 0 1]方向が前記電極面にほぼ垂直となるように結晶配向していることを特徴とする圧電素子。

【請求項2】 P Z Tと電極を備えた圧電素子であって、
前記P Z Tは、そこに含まれるZ rとT iが室温において正方晶となる組成比のペロブスカイト構造であって、その[0 0 1]方向が前記電極面にほぼ垂直となるように結晶配向していることを特徴とする圧電素子。

【請求項3】 前記P Z Tに、B a, S r, L a, B i, M g, W, N b, Z nのうち少なくとも一つが添加されていることを特徴とする、請求項1又は2に記載の圧電素子。

【請求項4】 単結晶基板の上方に(1 0 0)面、(0 1 0)面又は(0 0 1)面配向した下地金属層を成膜し、この下地金属層の上に菱面体晶組成のP Z T膜を形成した後、このP Z T膜を焼結させることにより、その[1 0 0]方向、[0 1 0]方向又は[0 0 1]方向が下地金属層の表面とほぼ垂直となるように結晶配向させることを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項5】 単結晶基板の上方に(0 0 1)面配向した下地金属層を成膜し、この下地金属層の上に正方晶組成のP Z T膜を形成した後、このP Z T膜を焼結させることにより、その[0 0 1]方向が下地金属層の表面とほぼ垂直となるように結晶配向させることを特徴とする圧電素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電材料としてP Z Tを用いた歪みセンサや圧電アクチュエータ、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ(D R A M)等の圧電素子に関する。また、その製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】圧電材料は、歪みを与えると電荷が生じ、電圧を加えると歪みが生じる物質であって、この性質(圧電性)を用いて歪みセンサや圧電アクチュエータ等が作製されている。また、最近では、この電圧-歪み特性をD R A M等へ応用する研究・開発も多数なされている。この圧電材料の性質を利用する場合には、低い電圧で大きな歪みを得られ、また小さな歪みで大きな発生電荷が得られることが必要であり、しかも、この性質が顕著なことが望ましい。そのためには、圧電定数の大きな材料を用いる必要がある。

【0 0 0 3】P Z T [=P b (Z r_xT i_{1-x}) O₃; チタン酸ジルコン酸鉛]は、圧電材料のうちでも比較的研

究・開発が活発で、よく知られた圧電材料であって、大きな圧電定数を有している。P Z Tは、P b、Z r、T iとO(酸素)から構成される物質で、チタン酸鉛とジルコン酸鉛の固溶体である。

【0 0 0 4】従来においては、P Z Tの電圧-歪み特性を最大限に引き出すためには、組成が正方晶と菱面体晶の相境界(Morphotropic Phase Boundary; 以下、M P Bと記す)付近となる状態でP Z Tを焼結させ、ペロブスカイト構造の[1 1 1]方向に結晶配向させることが必要であるとされていた。すなわち、P Z Tは、図1に示すP b (Z r_xT i_{1-x}) O₃系の相図から分かるように、室温では、Z rとT iの組成比によって正方晶と菱面体晶に結晶構造が分かれており、大きな圧電定数を得るためには、この正方晶と菱面体晶の相境界(M P B)でP Z Tを焼結させていた。また、P Z Tは[1 1 1]方向(以下においては、この方向をZ軸方向ということがある)に自発分極しており、大きな圧電定数を得るためには自発分極の方向が電極面と垂直になるように[1 1 1]方向に結晶配向させる必要があると考えられていたので、[1 1 1]配向を得るため、P Z Tの結晶配向性を支配する下地金属層(下地電極)の表面を(1 1 1)面とし、その下地金属層上に形成されるP Z Tの組成比が正方晶と菱面体晶の相境界付近になるように制御していた。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】しかし、P Z Tの応用分野が広がり、P Z T薄膜を利用した歪みセンサ、圧電アクチュエータ、D R A M等が広く使用されるにつれ、より圧電定数の大きなP Z Tの開発が求められている。

【0 0 0 6】また、従来のP Z Tは、その組成が正方晶と菱面体晶の相境界付近になるように形成されていたので、実際にできあがったP Z T薄膜の構造は、正方晶に歪んだペロブスカイト構造か、菱面体晶に歪んだペロブスカイト構造かのどちらかで、その構造のばらつきによって圧電定数もばらつくという問題があった。

【0 0 0 7】本発明は叙上の従来例の欠点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、P Z Tを用いた圧電素子において、P Z Tの圧電定数を従来よりさらに大きな値にし、また相境界付近における結晶構造のばらつきに由来する圧電定数のばらつきをなくすことにより、圧電素子の特性を安定かつ良好にすることにある。

【0 0 0 8】

【発明の開示】請求項1に記載の圧電素子は、P Z Tと電極を備えた圧電素子であって、前記P Z Tは、そこに含まれるZ rとT iが室温において菱面体晶となる組成比のペロブスカイト構造であって、その[1 0 0]方向、[0 1 0]方向又は[0 0 1]方向が前記電極面にほぼ垂直となるように結晶配向していることを特徴としている。

3

【0009】室温において菱面体晶となる組成からなるPZTは、ペロブスカイト構造の[100]、[010]又は[001]方向のいずれかの方向の付近で非常に大きな圧電定数を持つことが分かった。よって、当該配向方向のいずれかが電極面とほぼ垂直となるように結晶配向させれば、[111]配向方向を電極面と垂直に向けていた従来の圧電素子と比較して、電界方向（つまり、電極面に垂直な方向）で非常に大きな圧電定数を持つことになる。このようなPZTを用いることにより、歪みセンサや圧電アクチュエータ、DRAM等の圧電素子の特性をより高くすることができる。

【0010】しかも、菱面体晶とすれば、正方晶と菱面体晶の境界組成を用いた従来のPZTのように組成の片寄りが発生しにくく、組成の片寄りに起因する特性ばらつきを抑制し、その特性を安定させることができる。

【0011】請求項2に記載の圧電素子は、PZTと電極を備えた圧電素子であって、前記PZTは、そこに含まれるZrとTiが室温において正方晶となる組成比のペロブスカイト構造であって、その[001]方向が前記電極面にほぼ垂直となるように結晶配向していることを特徴としている。

【0012】正方晶組成のペロブスカイト構造を有するPZTでは、[001]方向で圧電定数が最大になることが分かった。よって、その[001]方向が電極面にほぼ垂直となるように結晶配向させれば、電界方向（つまり、電極面に垂直な方向）では従来のPZTよりも大きな圧電定数を有することになる。このようなPZTを用いることにより、歪みセンサや圧電アクチュエータ、DRAM等の圧電素子の特性をより高くすることができる。しかも、正方晶とすれば、正方晶と菱面体晶の境界組成を用いた従来のPZTのように組成の片寄りが発生しにくく、組成の片寄りに起因する特性ばらつきを抑制し、その特性を安定させることができる。

【0013】さらに、請求項3に記載の実施態様は、請求項1又は2記載の圧電素子において、前記PZTに、Ba, Sr, La, Bi, Mg, W, Nb, Znのうち少なくとも一つが添加されていることを特徴としている。

【0014】この実施態様のように、PZTに、Ba, Sr, La, Bi, Mg, W, Nb, Znのいずれかの添加物を加えることにより、温度によるPZTの特性ばらつきを抑制することができる。

【0015】請求項4に記載した圧電素子の製造方法は、単結晶基板の上方に(100)面、(010)面又は(001)面配向した下地金属層を成膜し、この下地金属層の上に菱面体晶組成のPZT膜を形成した後、このPZT膜を焼結させることにより、その[100]方向、[010]方向又は[001]方向が下地金属層の表面とほぼ垂直となるように結晶配向させることを特徴としている。

(3)

4

【0016】この製造方法によれば、請求項1に記載した圧電素子を製造することができ、しかも、結晶配向性の良好なPZT膜を得ることができる。

【0017】請求項5に記載した圧電素子の製造方法は、単結晶基板の上方に(001)面配向した下地金属層を成膜し、この下地金属層の上に正方晶組成のPZT膜を形成した後、このPZT膜を焼結させることにより、その[001]方向が下地金属層の表面とほぼ垂直となるように結晶配向させることを特徴としている。

【0018】この製造方法によれば、請求項2に記載した圧電素子を製造することができ、しかも、結晶配向性の良好なPZT膜を得ることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】（発明の要旨）PZT [= Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃]の2つの結晶系（正方晶、菱面体晶）でそれぞれの圧電定数を3次元的に計算した結果、高い圧電定数を得るためには、従来の定説のように正方晶と菱面体晶の相境界(MPB)付近の組成で[111]配向とするよりも、菱面体晶の組成でペロブスカイト構造の[100]配向、[010]配向または[001]配向にする方が最も大きな圧電定数を得られることがわかった。また、正方晶の組成でペロブスカイト構造の[001]配向にしても、従来より大きな圧電定数を得られることがわかった。

【0020】すなわち、PZTの組成のうちZrとTiの組成比を、常温で菱面体晶となる組成領域（図1参照）に調製し、焼結により菱面体晶に歪んだペロブスカイト構造のPZTを焼成すれば、PZTは[111]方向で自発分極するが、圧電定数は[100]、[010]又は[001]方向で最大となることが分かった。

【0021】本発明は上記知見に基づいてなされたものであって、その第1の実施形態による圧電素子1は、図2に示すように、菱面体晶組成のペロブスカイト構造を有するPZT2を、その[100]方向、[010]方向又は[001]方向が電極3a、3bの表面に対してほぼ垂直となるように結晶配向させたものである。

【0022】また、PZTの組成のうちZrとTiの組成比を、常温で正方晶となる組成領域（図1参照）に調製し、焼結により正方晶に歪んだペロブスカイト構造のPZTを焼成すると、[111]方向で自発分極するが、圧電定数は[001]方向で最大となることが分かった。

【0023】本発明の第2の実施形態による圧電素子4は、上記知見に基づいてなされたものであって、図3に示すように、正方晶組成のペロブスカイト構造を有するPZT5を、その[001]方向が電極3a、3bの表面に対してほぼ垂直となるように結晶配向させたものである。

【0024】本発明の圧電素子によれば、特別な圧電材料を用いることなく、従来例と比較して非常に大きな圧

5

電定数を利用することができ、特性の良好な各種圧電素子を製作することができる。具体的には、 $[111]$ 方向の圧電定数を利用する従来の圧電素子と比較すると、菱面体晶組成のPZTにおいて $[100]$ 方向、 $[010]$ 方向又は $[001]$ 方向の圧電定数を利用する本発明の圧電素子では、従来例と比較して圧電定数は2.7倍となり、正方晶組成のPZTにおいて $[001]$ 方向の圧電定数を利用する本発明の圧電素子では、従来例と比較して2.27倍となる。

【0025】(理論的説明) つぎに、本発明の理論的根拠について説明する。図1に示したようなPZTの相図はよく知られており[例えば、B. Jaffe, W. J. Cook and J. Jaffe: Piezoelectric Ceramics (Academic Press, London, 1971)]、PZTは、高温では立方晶系常誘電相を示すが、温度が下がって常温になると、 Zr と Ti の組成比によって菱面体晶系強誘電相となったり、正方晶系強誘電体相となったりする。例えば Ti リッチ側の、例えばPT[$=PbTiO_3$; チタン酸鉛]が60% ($x=0.4$)のPZTは正方晶PZTが圧電性を示し、 Zr リッチ側の、例えばPTが40% ($x=0.6$)のPZTは菱面体晶PZTが圧電性を示す。

【0026】ここで、菱面体晶PZTのペロブスカイト構造とは、図4に示すような結晶構造であって、斜線を施した球がPb原子を、網掛けした球が Zr 又は Ti の原子を、白色の球がO(酸素)原子を示している。また、菱面体晶系のペロブスカイト構造では、立方晶系を対角方向(つまり、立方晶系の $[111]$ 方向など)に*

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

【0031】圧電定数が最大となる方向とは、PZTに印加した電界 E^* と平行な方向における歪み成分 $\varepsilon_{//}$ とその電界の強さ E との比 $[(\varepsilon_{//})/E]$ が最大となる方向である。いま、座標軸 X_3 と平行な方向に強さ E の電界が印加されているとすると、当該電界に平行な方向の歪み成分とは ε_3 であるから、電界の印加方向における歪み成分と電界の強さの比(すなわち、電界印加方向における圧電定数の大きさ)は d_{33} である。

【0032】ここで、任意方向の電界 E^* を考えると

(4)

6

*引き伸ばすか、縮めたような形態を有しているため、

$[100]$ 方向、 $[010]$ 方向および $[001]$ 方向では等価な構造となっている。なお、この明細書においては、菱面体晶系でも正方晶系でも、 $[100]$ 方向、 $[010]$ 方向などの結晶軸方向は、図4などからも分るように、立方結晶系の結晶軸方向を示している。

【0027】また、正方晶PZTのペロブスカイト構造とは、図5に示すような結晶構造であって、格子が $[001]$ 方向に少し延びていて、 $[001]$ 方向の格子定数 c が $[100]$ 方向および $[010]$ 方向の格子定数 a 、 b ($a=b$)と異なっている。

【0028】以下での議論の目的は、上記のような菱面体晶系ペロブスカイト構造のPZTと正方晶系ペロブスカイト構造のPZTについて、それぞれ圧電定数が最大となる結晶方位を求めることである。

【0029】まず、PZTの結晶に電界(ベクトル) $E^*=(E_1, E_2, E_3)$ を印加したときに生じるPZTの歪み(ベクトル)を $\varepsilon^*=(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)$ とすると、この歪み ε^* は、圧電定数の行列 $d^*=\{d_{ij}\}$ を用いて、つぎの(1)式のように表わされる。ここで、電界成分 E_1, E_2, E_3 、歪み成分 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ 、圧電定数のマトリクス成分 d_{ij} ($i, j=1, 2, 3$)は、任意の直交座標系における座標軸 X_1, X_2, X_3 の方向における成分である。

【0030】

【数1】

...(1)

もに、座標軸 X_3' が電界 E^* の方向と一致し、元の直交座標軸[座標系] (X_1, X_2, X_3) と原点を共有する新たな直交座標軸[座標系] (X_1', X_2', X_3') を考えると、新たな座標系では、歪み ε^* 、圧電定数 $\{d_{ij}\}$ 及び電界 E^* の関係は、新たな座標系においては、つぎの(2)式のように表わされる。

【0033】

【数2】

(5)

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1' \\ \varepsilon_2' \\ \varepsilon_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11}' & d_{12}' & d_{13}' \\ d_{21}' & d_{22}' & d_{23}' \\ d_{31}' & d_{32}' & d_{33}' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E \end{pmatrix}$$

…(2)

【0034】ここで、ダッシュ（'）は、新たな座標系における成分であることを示している。（2）式より、この座標系では、電界E*の印加方向における歪み成分と電界の強さの比（すなわち、圧電定数の大きさ）は、新たな座標系における圧電定数の対角成分 d_{33}' であることが分かる。よって、圧電定数が最大となる方向を求めるためには、座標系を回転させたときの、圧電定数の対角成分 d_{33} の座標変換を考えて最大の対角成分 d_{33}' を求めればよいことになる。

*【0035】新しい座標系における圧電定数 $d = \{d_{ij}'\}$ は、変換行列 $A = \{A_{ij}\}$ 及び $N = \{N_{ij}\}$ を用いて元の座標系における圧電定数 $d = \{d_{ij}\}$ を一次変換することにより求まる。すなわち、その変換式は、つぎの（3）式で表わされる。ここで、右肩の添字tは転置行列を意味する。

【0036】

【数3】

$$\begin{pmatrix} d_{11}' & d_{12}' & d_{13}' \\ d_{21}' & d_{22}' & d_{23}' \\ d_{31}' & d_{32}' & d_{33}' \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix} N^t$$

…(3)

【0037】また、変換行列 $A = \{A_{ij}\}$ および $N = \{N_{ij}\}$ は、次の行列（4）、（5）で定義される。ここで、 $\{e_1, e_2, e_3\}$ は元の座標系（ X_1, X_2, X_3 ）における基底ベクトル、 $\{e_1', e_2', e_3'\}$ は新しい座標系（ X_1', X_2', X_3' ）における基底ベクトルであって、例えば、 $e_1' \cdot e_2'$ は座標軸 X_1' と座標軸

※ X_2' のなす角度の方向余弦を表している。また、行列（5）で用いられている記号 a_{ij} はスティフネス定数を表している。

【0038】

【数4】

$$A = \begin{bmatrix} e_1' \cdot e_1 & e_1' \cdot e_2 & e_1' \cdot e_3 \\ e_2' \cdot e_1 & e_2' \cdot e_2 & e_2' \cdot e_3 \\ e_3' \cdot e_1 & e_3' \cdot e_2 & e_3' \cdot e_3 \end{bmatrix}$$

…(4)

【0039】

【数5】

(6)

$$N = \begin{bmatrix} a_{11}^2 & a_{12}^2 & a_{13}^2 & a_{12}a_{13} & a_{11}a_{13} & a_{11}a_{12} \\ a_{21}^2 & a_{22}^2 & a_{23}^2 & a_{22}a_{23} & a_{21}a_{23} & a_{21}a_{22} \\ a_{31}^2 & a_{32}^2 & a_{33}^2 & a_{32}a_{33} & a_{31}a_{33} & a_{31}a_{32} \\ 2a_{21}a_{31} & 2a_{22}a_{32} & 2a_{23}a_{33} & a_{22}a_{33} + a_{23}a_{32} & a_{21}a_{33} + a_{23}a_{31} & a_{21}a_{32} + a_{22}a_{31} \\ 2a_{11}a_{31} & 2a_{12}a_{32} & 2a_{13}a_{33} & a_{12}a_{33} + a_{13}a_{32} & a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31} & a_{11}a_{32} + a_{12}a_{31} \\ 2a_{11}a_{21} & 2a_{12}a_{22} & 2a_{13}a_{23} & a_{12}a_{23} + a_{13}a_{22} & a_{11}a_{23} + a_{13}a_{21} & a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21} \end{bmatrix} \quad \dots(5)$$

【0040】この計算を実行して任意の方向における圧電定数 d_{33} を具体的に求めるためには、圧電定数 d のマトリクス成分 d_{ij} の値が必要となる。表1は、定電界下における菱面体晶PZT60/40〔つまり、Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})〕の圧電定数 d_{33} 、 d_{22} 、 d_{31} 、 d_{15} の値を示す(圧電定数の他のマトリクス成分は0であるとする)。表2は、定電界下における正方晶PZT40/60〔つまり、Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃〕の圧 *

10 * 電定数 d_{33} 、 d_{31} 、 d_{15} の値を示す(圧電定数の他のマトリクス成分は0であるとする)。表1、表2は、M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang and L. E. Cross: Ferroelectrics, 99(1989)63に掲載されているデータを用いて計算したものである。

【0041】

【表1】

d_{33} (pC/N)	d_{22} (pC/N)	d_{31} (pC/N)	d_{15} (pC/N)
70.8	75.2	-11.3	359.9

【0042】

※ ※ 【表2】

d_{33} (pC/N)	d_{31} (pC/N)	d_{15} (pC/N)
162.0	-58.9	169.0

【0043】座標系が3次元空間で回転すると、回転した新たな座標系(X_1' 、 X_2' 、 X_3')における圧電定数 d の対角成分 d_{33}' (以下、変換前の座標系と変換後の座標系を区別するためのダッシュ記号は省略する)は、上記(3)式と表1又は表2から計算される。

【0044】菱面体晶PZT60/40に対する結果を図6(a)(b)に示す。図6(a)は圧電定数 d_{33} の結晶方向依存性を3次元表示したもの、図6(b)は図6(a)の3次元表示をYZ平面でカットした断面である。なお、Z軸は自発分極の方向である[111]方向、X軸はPZTの鏡面と垂直な方向、Y軸はZ軸及びX軸に垂直な方向であって、座標原点と表示図形上の1点との間の距離は、対応する方向における圧電定数 d_{33} の値を表わしている。従来の[111]方向(図6のZ軸)での圧電定数 d_{33} は、図6(a)の3次元表示とZ軸との交点にあたり、ちょうど3次元表示の凹みになっている。これに対し、図6(b)によれば、Z軸から56.7°傾いた方向で圧電定数 d_{33} が最大値[=189×10⁻¹²C/N]となっている。この圧電定数 d_{33} が最大になる方向は、厳密には菱面体晶PZTの[100]方向、[010]方向、[001]方向から2°ずれているが、実用上はそれぞれ[100]配向、[010]配向、[001]配向と考えて問題ない。

【0045】正方晶PZT40/60に対して得られた結果を図7に示す。図7(a)は正方晶PZT40/60の圧電定数 d_{33} の結晶方向依存性を3次元表示したも

のであり、図7(b)は図7(a)の3次元表示を(010)面でカットした断面を示す。正方晶PZTでは、Z軸から51.3°傾いた[001]方向で圧電定数 d_{33} が最大値[=162×10⁻¹²C/N]となっており、菱面体晶の場合の最大値よりも若干小さいものの、やはり[111]方向での圧電定数 d_{33} よりも大きな値となっている。

【0046】従って、大きな圧電定数を有するPZTを得るためには、菱面体晶の組成比を有するペロブスカイト構造のPZTを、(立方晶ペロブスカイト構造の等価な方向の)[100]方向、[010]方向または[001]方向が電極面とほぼ垂直となるように配向させれば、従来の3倍近い圧電定数を有する圧電素子が得られ、この圧電素子を各種センサ等に適用することにより、その特性を大きく向上させることができる。また、正方晶の組成比を有するペロブスカイト構造のPZTを、(立方晶ペロブスカイト構造の等価な方向の)[001]方向が電極面とほぼ垂直となるように配向させれば、従来の2倍以上の圧電定数を有する圧電素子が得られ、この圧電素子を各種センサ等に適用することにより、その特性を大きく向上させることができる。よって、従来にない大きな力のとれる圧電アクチュエータや感度の高い歪みセンサ等を実現でき、また、歪みを大きくとれるため、マイクロマシンを用いた超小型センサやアクチュエータ等に適用できる。

【0047】(圧電素子の製造方法)次に、上記のよう

11

なPZT薄膜を用いた圧電素子の製造方法を図8(a)～(d)により説明する。まずは、菱面体晶組成のPZT薄膜2を用いた圧電素子1を製造する場合について述べる。図8(a)に示すように、Si基板のような単結晶基板（単結晶基板の表面には、SiO₂のような酸化膜が形成されていてもよい）6の上に中間金属層としてTi膜7を形成する。ここで、単結晶基板6として(100)基板、(010)基板又は(001)基板を用いることにより、[101]方向、[010]方向又は[001]方向が単結晶基板6の表面と垂直な方向を向くようにTi膜7がエピタキシャル成長される。

【0048】ついで、図8(b)に示すように、このTi膜7の上に下地金属層としてPt膜8を成膜する。このとき、Ti膜7は[100]方向、[010]方向又は[001]方向が膜厚方向を向くように結晶配向しているの、その上にエピタキシャル成長させられたPt膜8も、[100]方向、[010]方向又は[001]方向が膜厚方向を向くように結晶配向する。こうして、単結晶基板6の上に形成されたTi膜7とPt膜8とによって下面側の電極3aが形成される。また、Pt膜8を直接単結晶基板6の上に形成せず、中間にTi膜7を形成しているのは、Pt膜8と単結晶基板6との密着性を高めて電極3aの剥離を防止するためである。

【0049】さらに、このPt膜8の上には、図8(c)に示すように、菱面体晶組成となるようにZrとTiの成分組成を制御しながらPZT薄膜2を形成する。

【0050】このとき、上記圧電素子中のPZT薄膜2には、Ba, Sr, La, Bi, Mg, W, Nb, Zn等の添加物のうち少なくとも一種を微量添加することにより、PZTの温度による特性ばらつきを抑えることができ、圧電素子1の温度特性を安定させることができる。また、このPZT薄膜2の膜厚は、2μm以下とするのが好ましい。膜厚を2μm以下にすれば、マイクロマシニング技術で作製される微小なセンサやアクチュエータなどにも用いることができるからである。

【0051】こうしてPt膜8の上に形成された菱面体晶組成の未焼成PZT薄膜2はアモルファス構造であるので、ついで、焼結（アニール）によってPZT薄膜2の結晶化を行なう。このとき、焼結方法によってペロブスカイト構造と呼ばれる圧電性を示す結晶構造のPZT膜2が得られるが、このペロブスカイト構造のPZT薄膜2は、ZrとTiの組成比によって決まる結晶の歪みを受ける。すなわち、ZrとTiの組成比が菱面体晶組成であると、菱面体晶に歪んだペロブスカイト構造のPZT薄膜2が得られる。

【0052】しかも、この焼結時には、PZT薄膜2は下地金属層であるPt膜8の格子によって結晶配向を支配されるので、Pt膜8の結晶方位に従って[100]方向、[010]方向又は[001]方向が電極3aと

(7)

12

ほぼ垂直な方向を向くように結晶配向する。

【0053】従って、PZT薄膜2の形成にあたっては、PZT薄膜2の結晶配向性を支配する下地金属層の結晶配向を[100]方向、[010]方向又は[001]方向にしておくことと、その下地金属層上に形成するPZT薄膜2の組成が菱面体晶となるように組成比を制御することが重要である。

【0054】こうして菱面体晶のPZT薄膜2を得た後、図8(d)に示すように、PZT薄膜2の上にPt膜などによって上側の電極3bを形成し、圧電素子1の製造を完了する。

【0055】なお、ここでは、菱面体晶組成のPZT薄膜の場合について説明したが、正方晶組成のPZT薄膜を必要とする場合には、中間金属層であるTi膜と下地金属層であるPt膜の[001]方向を膜厚方向と垂直な方向を向くように形成し、Pt膜の上に形成する未焼成のPZT薄膜を正方晶組成となるように制御すればよい。

【0056】上記圧電素子の製造方法では、従来の圧電素子の製造工程におけるプロセス条件を変更するだけでよいので、従来のプロセスをそのまま使用でき、新たな設備を必要とせず、製造プロセスの変更に対するコストが掛からない。従って、圧電アクチュエータや歪みセンサ等を製造する場合にも、コストパフォーマンスの良いものを製造することができる。

【0057】また、上記製造方法では、焼結によりPZTを結晶配向させる方法について説明したが、これ以外の製造方法によって本発明の圧電素子を製造することもできる。例えば、ペロブスカイト構造を有する菱面体晶組成〔あるいは、正方晶組成〕のPZTのバルク結晶を製作した後、このバルク結晶を(100)面、(010)面又は(001)面〔あるいは、正方晶組成の場合には、(001)面〕で切り出し、その切り出した面に電極を形成するようにしてもよい。あるいは、PZT薄膜を下地結晶又は下地金属層の上にエピタキシャル成長させるようにしてもよい。

【0058】（応用例）以下においては、上記圧電素子を応用した装置を説明する。そこでは[100]方向を電極面と垂直な方向に向けた菱面体晶PZTを用いた場合を例にとっているが、[010]方向や[001]方向を電極面と垂直な方向に向けた菱面体晶PZTや[001]方向を電極面と垂直な方向に向けた正方晶PZTであってもよい。

【0059】（振動センサ）図9は本発明にかかる圧電素子を利用した振動センサ11を示す斜視図である。これは、シリコン基板（ウエハ）を加工することにより形成されたものであって、ウエイト部12がビーム13によりフレーム14に片持ち状に支持されている。また、ビーム13からウエイト部12にわたる領域の上面には圧電素子1が一体に設けられている。

13

【0060】しかして、この振動センサ11に振動や加速度が加わると、ウエイト部12が上下に振動ないし変位するので、ビーム13が弾性的に屈曲する。ビーム13が弾性的に屈曲すると、それに応じて圧電素子1も機械的に屈曲させられて圧電素子1の電極3a、3b間には電荷が発生する。従って、この発生した電荷による電圧を計測することによってビーム13の屈曲程度、ひいては振動や加速度を計測することができる。ここで、本発明の圧電素子1を用いると同じ振動や加速度でも、大きな電圧を発生させることが可能になり、検出感度を向上させることができる。

【0061】この振動センサ11の製造プロセスを図10(a)～(j)に示す。まず、Si基板(ウエハ)15を準備し【図10(a)】、Si基板15の表裏両面を熱酸化により酸化させて酸化膜(SiO₂)16を形成する【図10(b)】。ついで、Si基板15の下面において、酸化膜16をふっ酸でエッチングしてウエイト部12及びビーム13となるSi基板領域を部分的に露出させ【図10(c)】、酸化膜16をエッチング用マスクとしてSi基板15をエッチングし、ウエイト部12及びビーム13となる領域でSi基板15の厚みを薄くする【図10(d)】。

【0062】ついで、Si基板15の厚みを薄くした薄肉領域17において、酸化膜16の上にTi膜(中間金属層)7を形成し【図10(e)】、さらにTi膜7の上にPt膜(下地金属層)8を形成して【図10

(f)】下側の電極3aを作った後、Pt膜8の上に菱面体晶組成のPZT薄膜2を成膜する【図10

(g)】。この後、PZT薄膜2を焼結(アニール)することによって、PZT薄膜2の[100]方向を電極3aの表面と垂直な方向に結晶配向させる【図10

(h)】。ついで、PZT薄膜2の上にPt膜等によって上側の電極3bを形成してSi基板15の上に高性能の圧電素子1を形成する【図10(i)】。その後、Si基板15及び酸化膜16をエッチングすることによってSi基板15のフレーム14となる部分とウエイト部12及びビーム13となる部分を切り離す開口18を形成して振動センサ11を完成する【図10(j)】。

【0063】(積層型圧電アクチュエータ)図11は本発明にかかる圧電素子を利用した積層型の圧電アクチュエータ21を示す側面図である。この積層型圧電アクチュエータは、PZT薄膜2と電極3とを交互に積層したものであり、菱面体晶組成のPZT薄膜2の[100]方向が電極3と垂直な方向を向くようにPZT薄膜2が結晶配向されている。また、各PZT薄膜2の自発分極Pの方向は電極3と垂直な方向から傾いているが、さらにPZT薄膜2の分極方向は積層方向に沿って交互に反転している。電極3は、一層おき毎に+側端子22と-側端子23に接続されている。

【0064】このような圧電アクチュエータ21によれ

(8)

14

ば、電圧を印加したときの伸縮量は各PZT薄膜2の伸縮量の合計となり、しかも、各PZT薄膜2の伸縮量が従来例に比べて大きいので、大きな伸縮量もしくは駆動力を得ることができる。

【0065】(光スキャナ)図12は本発明にかかる圧電素子を利用した光スキャナ24を示す斜視図である。この光スキャナ24は、図11に示したような構造の積層型圧電アクチュエータ21の先端(駆動端)に弾性板25を取り付けたものである。弾性板25は、Si基板を加工することにより形成されており、駆動部26から延出されたトーシヨンバー27の先に非対称な形状をしたミラー部28を設けたものであって、駆動部26が圧電アクチュエータ21に固定されている。

【0066】しかして、圧電アクチュエータ21に交流電圧を印加すると、圧電アクチュエータ21が伸縮して弾性板25の駆動部26を振動させる。駆動部26が微小振動すると、ミラー部28が非対称で、その重心がトーシヨンバー27の軸心から偏心しているために、ミラー部28はトーシヨンバー27を振らせることによって一定の周期で回転する。従って、光源から出射されたレーザー光をミラー部28に照射すると、ミラー部28で反射された光は往復走査されることになる。

【0067】このような光スキャナ24において、本発明にかかる圧電アクチュエータ21を用いれば弾性板25を大きな振幅で振動させることができるので、光の走査幅を大きくすることができる。

【0068】(歪みセンサ)図13(a)は本発明にかかる圧電素子を利用した歪みセンサ31を示す断面図である。歪みセンサ31は、PZT薄膜2の両面に電極3a、3bを形成した圧電素子1を歪み検出対象物32の上に取り付けたものであり、両電極3a、3b間の電圧をチャージアンプ等の検出器33で検出できるようにしている。

【0069】しかして、図13(b)に示すように、歪み検出対象物32が変形して歪むと、歪み検出対象物32とともに圧電素子1が歪み、両電極3a、3b間には歪み量に応じた電荷が発生するので、この電荷量を電極3a、3b間の電圧として検出器33により計測する。このような歪みセンサ31に本発明の圧電素子を利用することにより、感度の高い歪みセンサを製作することができる。

【0070】(圧電式振動ジャイロ)図14は本発明にかかる圧電素子を利用した圧電式振動ジャイロ34を示す斜視図である。この振動ジャイロ34は、熱膨張の少ないエリンヴァー合金などで作った音叉35に発振駆用の圧電素子1aを貼り付け、それと直角な面に検出用の圧電振動子1bを貼り付けたものである。このような振動ジャイロ34における両圧電素子1a、1bとしても本発明の圧電素子を用いることができる。

【図面の簡単な説明】

15

【図1】PZTの組成のうちZr, Tiの2成分における、PZTの相図である。

【図2】本発明の第1の実施形態による圧電素子を示す概略断面図である。

【図3】本発明の第2の実施形態による圧電素子を示す概略断面図である。

【図4】菱面体晶系のペロブスカイト構造を有するPZTの結晶構造を示す図である。

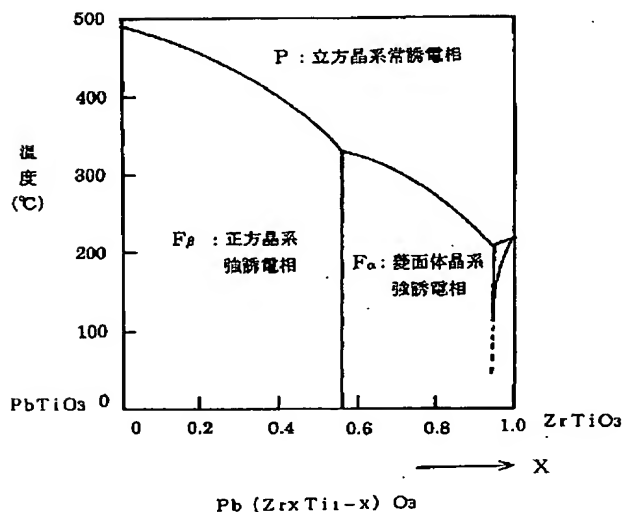
【図5】正方晶系のペロブスカイト構造を有するPZTの結晶構造を示す図である。

【図6】(a)は菱面体晶PZT60/40の圧電定数 d_{33} の結晶方向依存性を3次元表示したもの、(b)は(a)の3次元表示をYZ平面でカットした断面である。

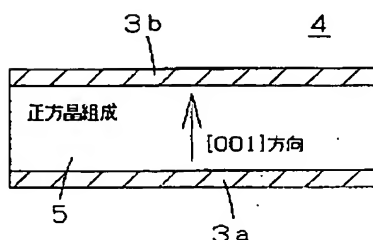
【図7】(a)は正方晶PZT40/60の圧電定数 d_{33} の結晶方向依存性を3次元表示したもの、(b)は(a)の3次元表示を(010)面でカットした断面である。

【図8】(a)(b)(c)(d)は、本発明にかかる圧電素子の製造工程を示す断面図である。

【図1】



【図3】



(9)

16

【図9】本発明にかかる圧電素子を利用した振動センサを示す斜視図である。

【図10】(a)～(j)同上の振動センサの製造プロセスを示す断面図である。

【図11】本発明にかかる圧電素子を利用した積層型の圧電アクチュエータを示す側面図である。

【図12】本発明にかかる圧電素子を利用した光スキャナを示す斜視図である。

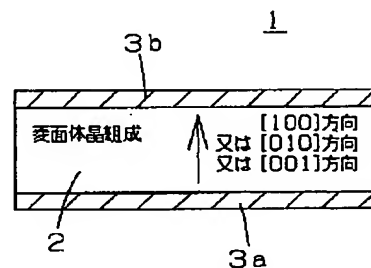
【図13】(a)は本発明にかかる圧電素子を利用した歪みセンサを示す断面図、(b)は歪みセンサに歪みが加わった状態を示す断面図である。

【図14】本発明にかかる圧電素子を利用した圧電式振動ジャイロを示す斜視図である。

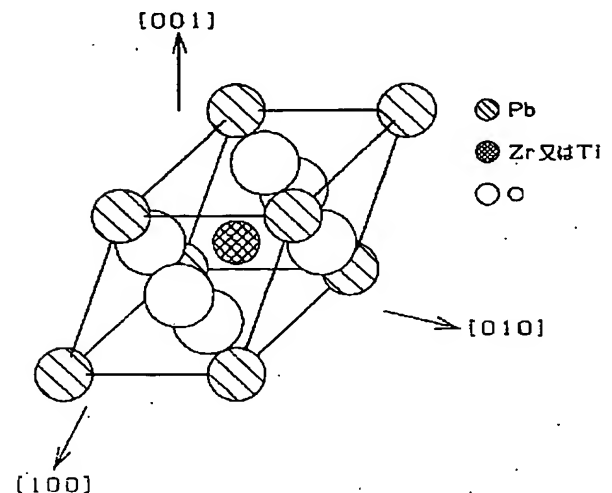
【符号の説明】

- 1 圧電素子
- 2 菱面体晶組成のPZT
- 3 a, 3 b 電極
- 4 圧電素子
- 5 正方晶組成のPZT

【図2】

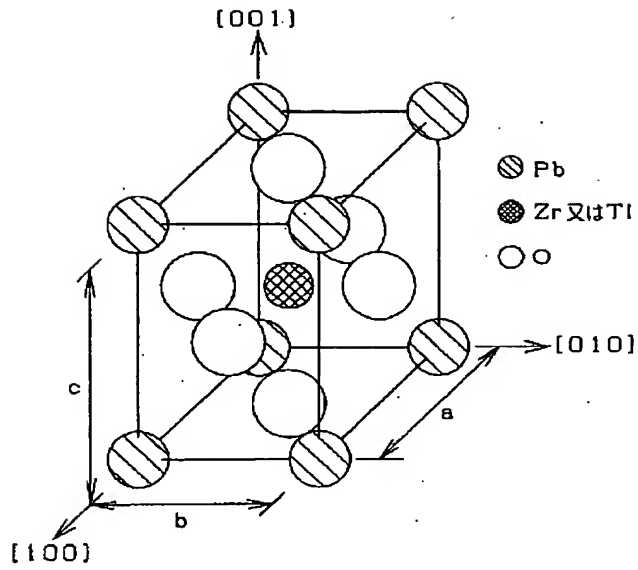


【図4】

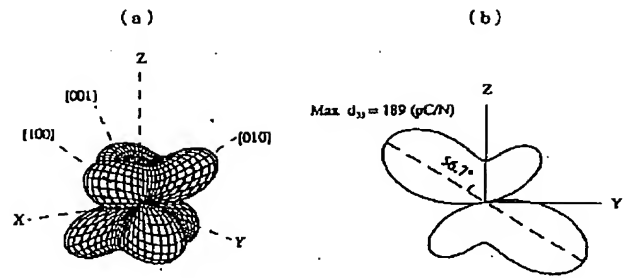


(10)

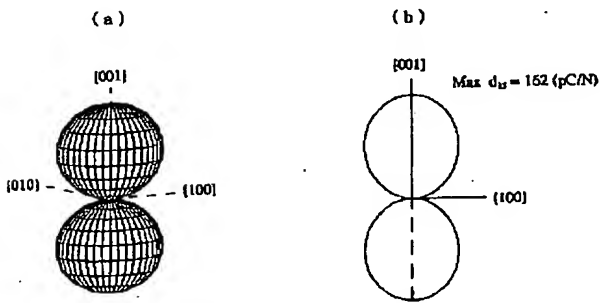
【図5】



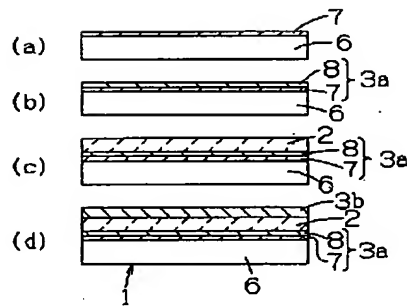
【図6】



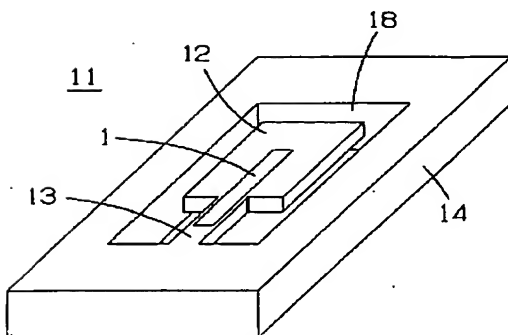
【図7】



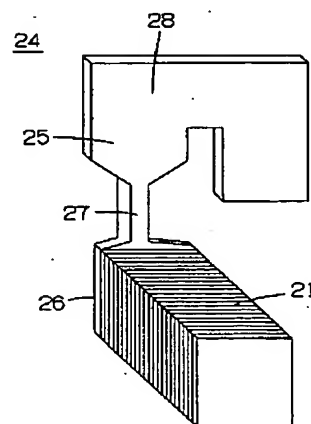
【図8】



【図9】

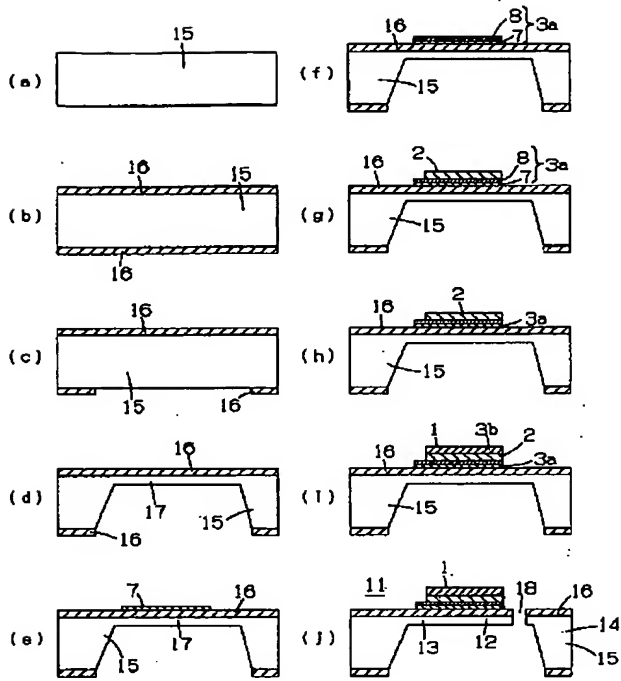


【図12】

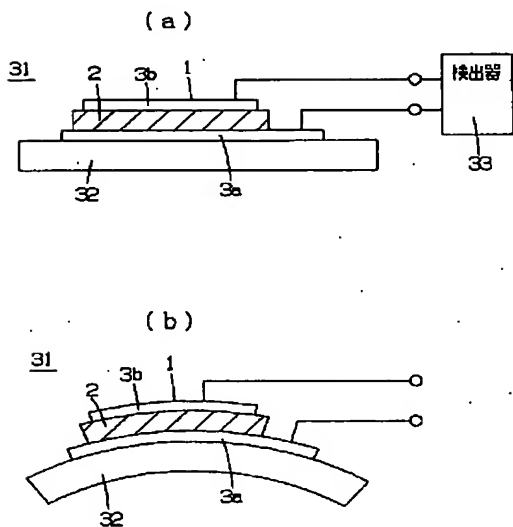


(11)

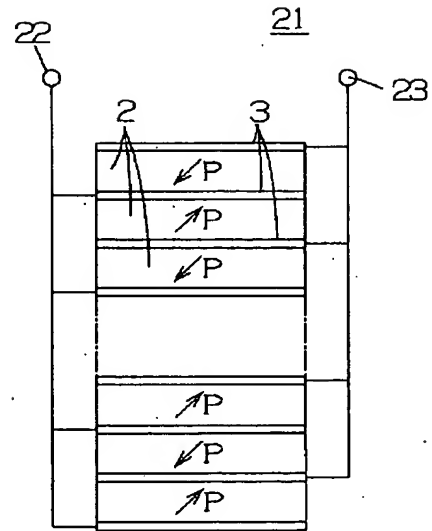
【図10】



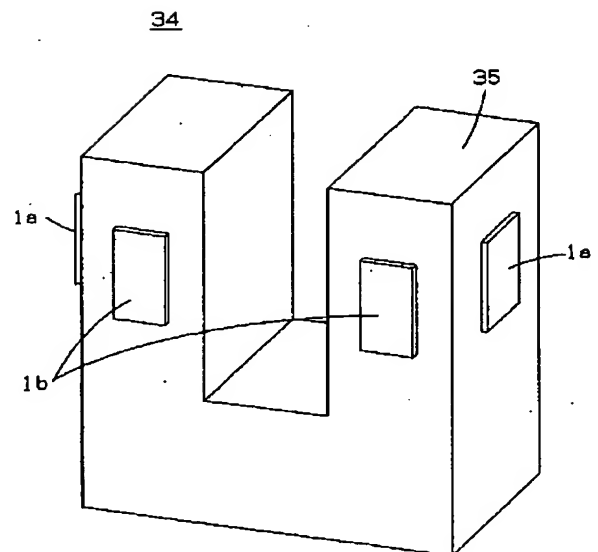
【図13】



【図11】



【図14】



(12)

フロントページの続き

(72)発明者 川畑 達央
京都府京都市右京区花園土堂町10番地 オ
ムロン株式会社内

(72)発明者 後藤 博史
京都府京都市右京区花園土堂町10番地 オ
ムロン株式会社内

(72)発明者 松本 幹雄
京都府京都市右京区花園土堂町10番地 オ
ムロン株式会社内